

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2001191461 A

(43) Date of publication of application: 17.07.01

(51) Int. Cl

B32B 27/30
B32B 7/02
C08F287/00
C08L 25/02
C08L 33/02
C08L 33/06
C08L 51/04
C08L 53/00

(21) Application number: 2000002293

(22) Date of filing: 11.01.00

(71) Applicant: DENKI KAGAKU KOGYO KK

(72) Inventor: TOTANI HIDEKI
SATO EIJI
YAMADA TAKESHI

(54) HEAT-SHRINKABLE MULTILAYERED FILM

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-shrinkable multilayered film excellent in transparency and impact strength.

SOLUTION: The heat-shrinkable multilayered film having excellent transparency and impact strength is obtained by forming a layer of a rubber modified styrenic polymer as at least one layer of the multilayered film. Herein, the rubber modified styrenic polymer is a polymer obtained by

polymerizing a monomer mixture based on an styrenic monomer and a methacrylic ester monomer in the presence of a rubbery elastomer, which is a styrene/butadiene block copolymer of which the styrene block portion has a specific molecular weight and the molecular weight of the peak part of a molecular weight distribution curve is within a specific range, and contains the dispersed particles with a specific particle size comprising the rubbery elastomer.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-191461

(P 2 0 0 1 - 1 9 1 4 6 1 A)

(43)公開日 平成13年7月17日(2001.7.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークコード (参考)
B32B 27/30		B32B 27/30	B 4F100
7/02	106	7/02	106
C08F287/00		C08F287/00	4J002
C08L 25/02		C08L 25/02	4J026
33/02		33/02	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-2293(P 2000-2293)

(71)出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(22)出願日 平成12年1月11日(2000.1.11)

(72)発明者 戸谷 英樹

千葉県市原市五井南海岸6番地 電気化学
工業株式会社千葉工場内

(72)発明者 佐藤 英次

千葉県市原市五井南海岸6番地 電気化学
工業株式会社千葉工場内

(72)発明者 山田 穀

千葉県市原市五井南海岸6番地 電気化学
工業株式会社千葉工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱収縮性多層フィルム

(57)【要約】

【課題】 透明性と衝撃強度に優れた熱収縮性多層フィルムを提供すること。

【解決手段】 ゴム状弾性体の存在下でスチレン系単量体及びメタアクリル酸エステル系単量体を主成分とした単量体混合物を重合して得られる重合体で、ゴム状弾性体として、スチレン-ブタジエンプロック共重合体のスチレンプロック部分が特定の分子量を有し、かつその分子量分布曲線のピーク部の分子量が特定の範囲にあるスチレン-ブタジエンプロック共重合体を用い、そのゴム状弾性体からなる分散粒子の粒子径が特定の範囲にあるゴム変性スチレン系重合体を多層フィルムの少なくとも1層以上の層として形成させることにより、優れた透明性と衝撃強度を有する多層フィルムが得られるものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記のゴム変性スチレン系重合体を主体とするA成分で形成された少なくとも1層と、(I)スチレン系単量体と共にジエンからなるプロック共重合体、(II)スチレン系重合体、並びに(III)スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸及び/又は(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体より選ばれた少なくとも1種以上の重合体を主体とするB成分で形成された少なくとも1層を有することを特徴とする熱収縮性多層フィルム。ゴム変性スチレン系重合体とは、ゴム状弹性体が(i)スチレン30~50質量%とブタジエン70~50質量%からなるスチレンーブタジエンプロック共重合体であり、(ii)該スチレンーブタジエンプロック共重合体のスチレンプロック部分の重量平均分子量(Mw)が60,000~75,000であり、(iii)該スチレンーブタジエンプロック共重合体のスチレンプロック部分の分子量分布曲線のピーク部の分子量(Mp)が68,000~74,000の範囲の条件を満足するゴム状の重合体であり、かつこのゴム状弹性体の存在下に、スチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、及び必要に応じてこれらと共に重合可能な他の単量体からなる単量体混合物を重合して得られる重合体であって、該重合体はゴム状弹性体1~15質量部と、スチレン系単量体単位35~75質量%、(メタ)アクリル酸エステル系単量体単位65~25質量%及びこれらと共に重合可能な他の単量体単位0~20質量%からなる全単量体単位99~85質量部(但し、ゴム状弹性体と全単量体単位の合計量を100質量部とする。)とからなり、かつゴム状弹性体が単量体混合物の一部によりグラフト化されて、単量体混合物からなる共重合体の連続相中に粒子状に分散しており、該分散粒子の体積平均粒子径が0.2~0.8μmであるゴム変性されたスチレン系重合体。

【請求項2】 A成分のゴム変性スチレン系重合体が、ゴム状弹性体として(i)スチレン30~50質量%とブタジエン70~50質量%からなるスチレンーブタジエンプロック共重合体であり、(ii)該スチレンーブタジエンプロック共重合体のスチレンプロック部分の分子量分布曲線のピーク部の分子量(Mp)が68,000~74,000の範囲の条件を満足するゴム状の重合体1~15質量部の存在下に、スチレン系単量体35~75質量%、(メタ)アクリル酸エステル系単量体65~25質量%及びこれらと共に重合可能な他の単量体0~20質量%からなる単量体混合物99~85質量部(但し、ゴム状弹性体と単量体混合物の合計量を100質量部とする。)を該単量体混合物の転化率で80質量%以上共重合させて得られる重合体であることを特徴とする請求項1記載の熱収縮

性多層フィルム。

【請求項3】 A成分のゴム変性スチレン系重合体が、ゴム状弹性体の存在下でスチレン系単量体がスチレン及びメタアクリル酸エステル系単量体がメチルメタクリレートである単量体混合物を重合して得られる重合体、又はスチレン系単量体がスチレン及び(メタ)アクリル酸エステル系単量体がメチルメタクリレートとn-ブチルアクリレートである単量体混合物を重合して得られる重合体であることを特徴とする請求項1又は2記載の熱収縮性多層フィルム。

【請求項4】 表裏層が請求項1乃至3記載のA成分で形成され、中間層が、請求項1記載のB成分で形成されたことを特徴とする熱収縮性多層フィルム。

【請求項5】 表裏層が請求項1記載のB成分で形成され、中間層が、請求項1乃至3記載のA成分で形成されたことを特徴とする熱収縮性多層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、透明性と衝撃強度に優れた熱収縮性多層フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、容器の収縮包装や収縮ラベルとして用いられる熱収縮性フィルムとしては、熱収縮性や収縮後の仕上がりがよく、廃棄の際にもポリ塩化ビニルのような有害物質の問題がない点から、スチレンーブタジエン系プロック共重合体フィルムが用いられている。しかし、このフィルムは柔らかく腰がない、自然収縮が大きいといった問題があり、これらの欠点を改良すべく各種多層フィルムが提案されている(特開平9-114330号公報、特開平11-77916号公報)。しかしながら、これらのフィルムは、透明性が不十分で衝撃強度も弱いため、外観に劣る、熱収縮フィルムが装着された容器同士がぶつかった際にフィルムが破れるといった問題を有している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記のような状況を踏まえ透明性と衝撃強度に優れた熱収縮性多層フィルムを提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、かかる目的を果たすべく鋭意研究を重ねた結果、ゴム状弹性体の存在下でスチレン系単量体及びメタアクリル酸エステル系単量体を主成分とした単量体混合物を重合して得られる重合体で、ゴム状弹性体として、スチレンーブタジエンプロック共重合体のスチレンプロック部分が特定の分子量を有し、かつその分子量分布曲線のピーク部の分子量が特定の範囲にあるスチレンーブタジエンプロック共重合体を用い、そのゴム状弹性体からなる分散粒子の粒子径が特定の範囲にあるゴム変性スチレン系重合体を多層フィルムの層として形成させることにより、優れた透

明性と衝撃強度を有する多層フィルムが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】即ち本発明は、下記のゴム変性スチレン系重合体を主体とするA成分で形成された少なくとも1層と、(I)スチレン系単量体と共にジエンからなるブロック共重合体、(II)スチレン系重合体、並びに(III)スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸及び/又は(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体より選ばれた少なくとも1種以上の重合体を主体とするB成分で形成された少なくとも1層を有する熱収縮性多層フィルムである。なお、ゴム変性スチレン系重合体とは、ゴム状弾性体が(i)スチレン30~50質量%とブタジエン70~50質量%からなるスチレン-ブタジエンブロック共重合体であり、(ii)該スチレン-ブタジエンブロック共重合体のスチレンブロック部分の重量平均分子量(Mw)が60,000~75,000であり、(iii)該スチレン-ブタジエンブロック共重合体のスチレンブロック部分の分子量分布曲線のピーク部の分子量(Mp)が68,000~74,000の範囲の条件を満足するゴム状の重合体であり、かつこのゴム状弾性体の存在下に、スチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、及び必要に応じてこれらと共に重合可能な他の単量体からなる単量体混合物を重合して得られる重合体であって、該重合体はゴム状弾性体1~15質量部と、スチレン系単量体単量体35~75質量%、(メタ)アクリル酸エステル系単量体単量体65~25質量%及びこれらと共に重合可能な他の単量体単量体0~20質量%からなる全単量体単量体99~85質量部(但し、ゴム状弾性体と全単量体単量体の合計量を100質量部とする。)とからなり、かつゴム状弾性体が単量体混合物の一部によりグラフト化されて、単量体混合物からなる共重合体の連続相中に粒子状に分散しており、該分散粒子の体積平均粒子径が0.2~0.8μmであるゴム変性されたスチレン系重合体である。

【0006】さらに、ゴム変性スチレン系重合体には、ゴム状弾性体として(i)スチレン30~50質量%とブタジエン70~50質量%からなるスチレン-ブタジエンブロック共重合体であり、(ii)該スチレン-ブタジエンブロック共重合体のスチレンブロック部分の分子量分布曲線のピーク部の分子量(Mp)が68,000~74,000の範囲の条件を満足するゴム状の重合体1~15質量部の存在下に、スチレン系単量体35~75質量%、(メタ)アクリル酸エステル系単量体65~25質量%及びこれらと共に重合可能な他の単量体0~20質量%からなる単量体混合物99~85質量部(但し、ゴム状弾性体と単量体混合物の合計量を100質量部とする。)を該単量体混合物の転化率で80質量%以上共重合させて得られ

る重合体であって、該重合体がゴム状弾性体1~15質量部と、スチレン系単量体単量体35~75質量%、(メタ)アクリル酸エステル系単量体単量体65~25質量%、及びこれらと共に重合可能な他の単量体単量体0~20質量%からなる全単量体単量体99~85質量部(但し、ゴム状弾性体と全単量体単量体の合計量を100質量部とする。)とからなり、かつゴム状弾性体が単量体混合物の一部によりグラフト化されて、単量体混合物からなる共重合体の連続相中に粒子状に分散しており、該分散粒子の体積平均粒子径が0.2~0.8μmであるゴム変性されたスチレン系重合体を用いることである。

【0007】特に、表裏層がゴム変性スチレン系重合体のA成分で形成され、中間層が(I)スチレン系単量体と共にジエンからなるブロック共重合体、(II)スチレン系重合体、並びに(III)スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸及び/又は(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体より選ばれた少なくとも1種以上の重合体を主体とするB成分で形成された熱収縮性多層フィルムである。また、逆に表裏層が(I)スチレン系単量体と共にジエンからなるブロック共重合体、(II)スチレン系重合体、並びに(III)スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸及び/又は(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体より選ばれた少なくとも1種以上の重合体を主体とするB成分で形成され、中間層が、上記のゴム変性スチレン系重合体のA成分で形成された熱収縮性多層フィルムである。

【0008】また、A成分のゴム変性スチレン系重合体として、ゴム状弾性体の存在下でスチレン系単量体がスチレン及びメタアクリル酸エステル系単量体がメチルメタクリレートである単量体混合物を重合して得られる重合体、又はスチレン系単量体がスチレン及び(メタ)アクリル酸エステル系単量体がメチルメタクリレートとn-ブチルアクリレートである単量体混合物を重合して得られる重合体を用いることが特に好ましい熱収縮性多層フィルムである。

【0009】以下に本発明を詳細に説明する。本発明でA成分として使用されるゴム変性スチレン系重合体は、ゴム状弾性体としてスチレン-ブタジエンブロック共重合体を用いて製造する。そして、スチレン-ブタジエンブロック共重合体のスチレンとブタジエンの質量比が30~50:70~50であることがゴム変性スチレン系重合体の良好な透明性を得るために必要である。また、スチレン-ブタジエンブロック共重合体はスチレンブロック部分の重量平均分子量(Mw)が60,000~75,000の範囲にあることも必要である。Mwが60,000未満であると、得られるゴム変性スチレン系重合体の透明性が劣り、75,000を越えると衝撃強度が劣る。さらに、スチレン-ブタジエンブロック共重合体のスチレンブロック部分の分子量分布曲線のピーク部の分子量(Mp)が68,000~74,000の範

囲にあることが必要である。M_pが68,000未満であると透明性が劣り、74,000を越えるとやはりゴム変性スチレン系重合体の衝撃強度が劣るものとなる。

【0010】なお、本発明のゴム変性スチレン系重合体に用いるスチレン-ブタジエンプロック共重合体のスチレンプロック部分の重量平均分子量(M_w)、及び分子量分布曲線のピーク部の分子量(M_p)は、スチレン-ブタジエンプロック共重合体をオスミウム酸で分解して得られるスチレンプロック部分を、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)測定によって得られた分子量分布曲線を、分子量既知の標準ポリスチレンの分子量を検量線として用いて比較対照して算出した値をいう。M_pは分子量分布曲線のピーク値である。なお具体的な手順は後述する。なお、ここでの分子量分布曲線は縦軸に頻度分率を横軸に分子量をもって整理した分子量分布をさす。

【0011】本発明のゴム変性スチレン系重合体に用いるスチレン-ブタジエンプロック共重合体は、有機溶剤中で有機リチウム化合物を開始剤としてスチレンとブタジエンを特定の条件下で重合することによって得られる。有機溶剤としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロ pentan、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素あるいはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素等公知の有機溶剤が使用できる。また、有機リチウム化合物は分子中に1個以上のリチウム原子が結合した化合物であり、例えばエチルリチウム、n-ブロピルリチウム、イソブロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウムなどが使用できる。そして、スチレン-ブタジエンプロック共重合体のスチレンプロック部分の重量平均分子量(M_w)及びピーク値の分子量(M_p)は、スチレンとブタジエンの添加量に対する開始剤の添加量割合を調整することにより制御される。

【0012】本発明に用いるゴム変性スチレン系重合体は、ゴム状弾性体が1~15質量部含まれる(但し、ゴム状弾性体と、スチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、及び必要に応じて用いるこれらと共に重合可能な他の単量体からなる単量体混合物の合計量を100質量部とする。)。ゴム状弾性体が1質量部未満では優れた衝撃強度を得ることができず、15質量部を越えると透明性、成形性が低下し好ましくない。また、該重合体中にゴム状弾性体が分散相を形成して存在する。このとき、重合に用いたゴム状弾性体の一部はスチレン系、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、及びこれらと共に重合可能な他の単量体の単量体混合物によってグラフト化重合されるため、分散相としてはこのグラフト化されたゴム状弾性体が主体であり、元のゴム状弾性

体が混在する場合もある。

【0013】ゴム変性スチレン系重合体を構成する粒子状の分散相(以下、分散粒子という)はその体積平均粒子径を0.2~0.8μmとする。さらに好ましくは0.4~0.7μmである。分散粒子の体積平均粒子径が0.2μm未満では衝撃強度が劣り、0.8μmを越えると透明性が劣る。特に押出し成形により得られるシートやフィルムではその傾向が顕著に現れる。なお、分散粒子の体積平均粒子径は主にゴム変性スチレン系重合体の製造時の剪断力で制御する。具体的には、塊状重合、溶液重合時の攪拌数の調整により制御する。

【0014】つぎに、本発明に用いられるゴム変性スチレン系重合体で使用されるスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体、及びこれらと共に重合可能な他の単量体について説明する。スチレン系単量体とは、スチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-t-ブチルスチレンなどをあげることができるが、好ましくはスチレンである。これらスチレン系単量体は、単独で用いてもよいが2種以上を併用してもよい。

20 一方(メタ)アクリル酸エステル系単量体とは、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-メチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレートなどがあげられるが、好ましくはメチルメタクリレートまたはn-ブチルアクリレートである。これらの(メタ)アクリル酸エステル系単量体は単独で用いてもよいが2種以上を併用してもよい。メチルメタクリレートとn-ブチルアクリレートの併用が好適な例である。

30 【0015】これらと共に重合可能な他の単量体としては、アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、アクリル酸、メタクリル酸などアクリル酸系単量体、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの不飽和ジカルボン酸若しくはその無水物、エチレン、プロピレンなどのオレフイン系炭化水素、ビニルエーテルなどがあげられる。

【0016】本発明に用いるゴム変性スチレン系重合体は、スチレン系単量体単位35~75質量%、好ましくは42~59質量%と、(メタ)アクリル酸エステル系単量体単位65~25質量%、好ましくは58~41質量%と、これらと共に重合可能な他の単量体単位0~20質量%からなる。スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体の質量比が35~75:65~25の範囲外では、ゴム変性スチレン系重合体の透明性が低下する。なお、これらの単量体からなる共重合体は連続相を形成し、この連続相中に前記分散粒子がほぼ均一に分布して存在する。

【0017】本発明に用いるゴム変性スチレン系重合体の好ましい実施態様としては、前記のゴム状弾性体1~15質量部の存在下に、スチレン系単量体35~75質

量%、好ましくは42~59質量%と、(メタ)アクリル酸エステル系単量体65~25質量%、好ましくは58~41質量%、所望によりこれらと共に重合可能な他の単量体0~20質量%からなる単量体混合物99~85質量部(但し、ゴム状弹性体と単量体混合物の合計量は100質量部とする。)を転化率で80質量%以上、好ましくは90質量%以上、とくに好ましくは95質量%以上共重合させることにより好適なゴム変性スチレン系重合体が得られる。スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体の質量比が35~75:65~25の範囲外では、ゴム変性スチレン系重合体の透明性が低下しやすい。また、単量体の転化率が80質量%未満では目的とするゴム変性スチレン系重合体が得られ難くなるばかりではなく、コスト的に不利となる。なお、これらの単量体からなる共重合体は連続相を形成し、この連続相中に前記分散粒子がほぼ均一に分布して存在する。

【0018】本発明に用いるゴム変性スチレン系重合体は、スチレン系重合体の製法で常用されている塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などが用いられる。また、回分式重合法、連続式重合法のいずれの方法も用いることができる。

【0019】これらの重合法は、重合開始剤としてアゾビスブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリルなどのアゾ化合物や、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、エチル-3,3-ジ-(t-ブチルパーオキシ)ブチレートなどの有機過酸化物を用いることができる。また、分子量調整剤としてt-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、4-メチル-2,4-ジフェニルペンテン-1を、可塑剤としてブチルベンジルフタレートやジイソブチルアジペートなどを必要に応じて添加してもよい。

【0020】つぎに、本発明のB成分として用いられる(I)スチレン系単量体と共役ジエンからなるブロック共重合体、(II)スチレン系重合体、並びに(III)スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸及び/又は(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体について説明する。本発明の(I)スチレン系単量体と共役ジエンからなるブロック共重合体は、スチレン系単量体と共にジエンを、前述のスチレン-ブタジエンブロック共重合体(ゴム状弹性体)と同様の有機溶媒、開始剤を用いて重合することによって得られる。

【0021】使用されるスチレン系単量体としては、前記のゴム変性スチレン系重合体で述べたと同様のものがあげられる。また、使用される共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソブレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエ

ン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては、1,3-ブタジエン、イソブレンがあげられる。

【0022】使用されるブロック共重合体の構造や組成などに特に制限はない。全体の構造としては線状の共重合体、星形の共重合体があげられる。線状の共重合体の分子量を上げたり、星形にするために公知のカップリング剤を使用することができる。また、ブロック共重合体を構成する各ブロック部分の構造もスチレン系単量体、

あるいは共役ジエン単量体の単独ブロック、両者のテーパードブロック、ランダムブロックのどれでも良い。テーパードブロックやランダムブロック部分を形成するために、公知のランダム化剤を用いたり、両者を重合缶に連続フィードしたり、交互に少量ずつ添加しても良い。

【0023】つぎに、本発明に用いられる(II)スチレン系重合体としては、前記のゴム変性スチレン系共重合体で述べたと同様のスチレン系単量体の単独重合体または2種以上の共重合体、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、前述のゴム変性ポリスチレン以外のゴム変性ポリスチレンがあげられる。

【0024】また、本発明に用いられる(III)スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸及び/又は(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体は、前記のゴム変性スチレン系共重合体で述べたと同様のスチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル及び/又は(メタ)アクリル酸を重合することによって得られる。(メタ)アクリル酸としては、アクリル酸、メタアクリル酸があげられる。

【0025】本発明において、(I)スチレン系単量体と共にジエンからなるブロック共重合体、(II)スチレン系重合体、(III)スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸及び/又は(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体は、それ自身で多層フィルムの層を形成しても良いし、2種以上の混合物で使用して多層フィルムの層を形成しても良い。

【0026】また、本発明に用いる各(共)重合体には、必要に応じて、酸化防止剤、耐候剤、滑剤、可塑剤、粘着付与剤、着色剤、帯電防止剤、鉛油、難燃化剤、フィラーなどの添加剤を配合しても良い。添加剤を配合する方法については、特に規定はないが、たとえばヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、Vブレンダーなどでドライブレンドしても良く、さらに押出機で溶融してペレット化しても良い。あるいは、各重合体の製造時、重合開始前、重合反応途中、重合体の後処理などの段階で、添加しても良い。

【0027】本発明の熱収縮性多層フィルムは、表裏層用、中間層用に上記の樹脂を各々押出機で溶融し、それをダイ内又はフィードブロック等で多層化後、一軸、二軸あるいは多軸に延伸することによって得られる。ダイは、Tダイ、環状ダイなど公知のものが使用できる。—

軸延伸の例としては、押し出されたシートをテンターで押し出し方向と直交する方向に延伸する方法、押し出されたチューブ状フィルムを円周方向に延伸する方法などがあげられる。二軸延伸の例としては、押し出されたシートをロールで押し出し方向に延伸した後、テンターなどで押し出し方向と直交する方向に延伸する方法、押し出されたチューブ状フィルムを押し出し方向及び円周方向に同時または別々に延伸する方法などがあげられる。

【0028】本発明において、延伸温度は60～120℃が好ましい。60℃未満では延伸時にシートやフィルムが破断してしまい、また、120℃を越える場合は良好な収縮特性が得られないため好ましくない。延伸倍率は、特に制限はないが、1.5～8倍が好ましい。1.5倍未満では熱収縮性が不足してしまい、また、8倍を越える場合は延伸が難しいため好ましくない。これらのフィルムを熱収縮性ラベルや包装材料として使用する場合、熱収縮率は温度80℃において20%以上必要である。20%未満では収縮時に高温が必要となるため、被覆される物品に悪影響を与えてしまい好ましくない。フィルムの厚さは10～300μmが好適である。

【0029】また、本発明では、得られたフィルムの表面特性を良好にするために帯電防止剤や滑剤などを表面に塗布してもよい。

【0030】本発明の熱収縮性フィルムの用途としては、熱収縮性ラベル、熱収縮性キャップシールなどが特に好適であるが、その他、包装フィルムなどにも適宜利用することができる。

【0031】

【実施例】次に実施例をもって本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0032】(イ) 原料重合体について

A成分：ゴム変性スチレン系重合体P1～P16の製造容量150Lのオートクレーブ中にスチレン58.5kg、メチルメタクリレート(MMAと以下略す)36.0kg及びn-ブチルアクリレート(n-BAと以下略す)5.5kgの単量体混合物に、ゴム状弹性体としてスチレン-ブタジエン共重合体A(スチレン含量40質量%、スチレンプロック部分のMw=62,500、Mp=68,600)を6.0kg溶解し、重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド40g、連鎖移動剤としてt-ドデシルメルカプタン200gを添加し、直径220mmの5段パドル翼にて回転数230rpmで攪拌しながら温度90℃で8時間加熱した後、冷却して塊状重合を停止した。次いで容量250Lのオートクレーブ中に該反応混合液50kg、新たに重合開始剤としてジクミルパーオキサイドを100gを添加した。純水100kgにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを0.5g、第三リン酸カルシウム250gを懸濁安定剤として添加し、直径500mmのファウドラー翼にて回転数150rpmで攪拌しながら混合液を分散させた。そし

てこの混合液を温度100℃で2時間、115℃で3.5時間、130℃で2.5時間加熱重合させた。反応終了後、洗浄、脱水ならびに乾燥してピーズ状のゴム変性スチレン系重合体P1を得た。得られたゴム変性スチレン系重合体の組成を表2に、またその物性を表3に示した。

【0033】また、P2～P12、P15、P16は、ゴム状弹性体として、表1に示すスチレン-ブタジエンプロック共重合体を用い、スチレン系单量体としてスチレン、(メタ)アクリル酸エステル系单量体としてMMA、n-BAを同表に示す仕込み量とした以外は、P1の製法と同様に操作し、ゴム変性スチレン系重合体を得た。得られたゴム変性スチレン系重合体の組成を表2に、またその物性を表3に示した。

【0034】また、P13は、ゴム状弹性体として、表1に示すスチレン-ブタジエンプロック共重合体を用い、スチレン系单量体としてスチレン、(メタ)アクリル酸エステル系单量体としてMMA、n-BAを同表に示す仕込み量とし、また直径220mmの5段パドル翼の回転数を300rpmにした以外は、P1の製法と同様に操作し、ゴム変性スチレン系重合体を得た。得られたゴム変性スチレン系重合体の組成を表2に、またその物性を表3に示した。

【0035】また、P14は、ゴム状弹性体として、表1に示すスチレン含量25質量%のスチレン-ブタジエンランダム共重合体を用いた以外は、P1の製法と同様に操作し、ゴム変性スチレン系重合体を得た。得られたゴム変性スチレン系重合体の組成を表2に、またその物性を表3に示した。なお、上記で製造したゴム変性スチレン系重合体における单量体混合物の転化率は全て80質量%以上であった。

【0036】各ゴム変性スチレン系重合体の組成及び物性測定に用いた試料の作成方法について以下に記す。各ゴム変性スチレン系重合体を、押出機(アイケージー社製PMS40-28)にてシリンダー温度220℃で押出してペレットとし、次いでこのペレットを2オンスインラインスクリュー射出成形機(新潟鉄工所社製)にてシリンダー温度220℃で射出成形した成形体を試験試料に用いた。ただし、マルトフローレート(MFRと以下略す)は上記ペレットを用いた。

【0037】各組成値及び各物性値の測定方法は次の通りである。

(1) ゴム状弹性体(スチレン-ブタジエンプロック共重合体)のスチレンプロック部分の重量平均分子量(Mw)、及び分子量分布曲線のピーク分子量(Mp)。

手順a；スチレン-ブタジエンプロック共重合体約100mgを四塩化炭素20mlに溶解する。

手順b；還流器を備えたガラス製容器に、前記手順aで得た溶液、蒸留水9.5ml、1質量%四酸化オスミウム/クロロホルム溶液4ml、及び触媒として69質量

%のt-ブチルハイドロパーオキサイド水溶液28mlを加えて温度90℃に昇温し、還流させる。

手順c；還流開始30分後、温度35℃に冷却し、メタノール200mlを添加してポリスチレン成分を析出させる。

手順d；前記手順cで得たポリスチレン成分を濾別し、分離されたポリスチレン成分をTHFに溶解してGPC測定用試料とする。

手順e；GPC測定条件

測定機種：日立製作所社製L-5030

溶媒：THF（テトラヒドロフラン）

カラム：東ソー社製 TSK Guard column MP、6.0mmφ×4.0cm、TSK GEL M ULTIPORE HKL-Mを1本、7.8mmφ×30cmを2本

カラム温度：40℃

流速：1.0ml/min

試料濃度：1g/l

試料液量：0.1ml

検出器：UV

【0038】上記条件により先ず標準ポリスチレンのGPCを測定し、そのピーク位置の保持容量を求め、分子量と保持容量の相関値を検量線として作成する。次いで試験試料のGPCを測定し、そのクロマトグラムのピーク位置の保持容量に相当する分子量(M_p)を前記検量線から求める。また、試料について得られたGPCからM_wを求める。計算には付設のデータ処理装置（日立製作所社製SIC480）を用いた。

【0039】(2)ゴム変性スチレン系重合体の連続相の構成単位の割合：ゴム変性スチレン系重合体をトルエンに溶解後、遠心分離を行い、上澄み液を分取しこれにメタノールを加えて不溶化させた樹脂分を沈殿、ろ別、乾燥したものを試験試料とし、FT-NMRを用いてスチレン系単量体単位及び（メタ）アクリル酸エステル系単量体単位の質量比を測定した。

(3)ゴム変性スチレン系重合体中のゴム状弾性体の含有量：ゴム変性ポリスチレンで一般的に用いられている赤外吸収スペクトル法で、960cm⁻¹、910cm⁻¹における吸光度を測定して求めた。

(4)分散粒子の体積平均粒子径：ゴム変性スチレン系重合体0.5gをジメチルホルムアミド100gに溶解し、コールターカウンター（日科機社製、LS-230）を用いて測定した。

【0040】(5)アイソット(Izod)衝撃強度：ASTM D256に準拠して、12.7×64×6.4mm厚の試験片に深さ2.54mmのノッチを入れ、

打撃速度3.46m/秒で測定した。

(6)伸び：ASTM D638に準拠して、タイプ1ダンベルを用い、チャック間隔114mm、引張速度5mm/分で測定した。

(7)MFR：JIS K7210に準拠し、温度200℃、荷重49.03N(5kgf)で測定した。

(8)曇度、及び全光線透過率：ASTM D1003に準拠し、30×90×2mm厚の試験片を用いて測定した。

10. 【0041】B成分：表4に示すとおりの(I)、(II)、(III)を用いた。即ち、(I)スチレン系单量体と共にジエンからなるプロック共重合体としてa：スチレン-βタジエンプロック共重合体、(II)スチレン系重合体としてb：ポリスチレン及びc：HIPS、(III)スチレン系单量体と(メタ)アクリル酸及び/又は(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体としてd：スチレン-アクリル酸-n-ブチルアクリレート及びe：スチレン-アクリル酸共重合体を用いた。

20. 【0042】(口)フィルムの製造

表2、3で示したゴム変性スチレン系重合体と表4に示した重合体とを用い、熱収縮性多層フィルムを作成し、各層の原料重合体の配合量（質量部）、層比（%）、及び物性を表5～表8に示した。なお、フィルムは、先ず各層の樹脂を別々に押出機で溶融し、Tダイ内で多層化し、厚さ0.3mmのシートを成形した。その後、東洋製作所社製の二軸延伸装置を用い、温度90℃で5倍に横一軸延伸することによって作成した。これらのフィルムは全て、温度80℃で20%以上の熱収縮率を示した。なお、熱収縮率は後記する方法で測定した。

【0043】また、フィルムの各物性は下記の方法によった。

(9)曇度：日本電色工業製HAZEメーター（NDH-1001DP型）を用いて測定した。

(10)フィルムインパクト：テスター産業製フィルムインパクトテスターを用いて測定した。

(11)熱収縮率：80℃の温水中に30秒間浸漬し、次式より算出した。

熱収縮率（%）= { (L1-L2) / L1 } × 100、
但し、L1：収縮前の長さ（延伸方向）、L2：収縮後の長さ（延伸方向）

【0044】表5～表8に示した物性より、本発明のフィルムは、透明性、耐衝撃性に優れることがわかる。

【0045】

【表1】

	仕込みゴム状弹性体				仕込み单量体(質量%)		
	種類および ステレン合 量(質量%)	Mw	Mp ($\times 10^3$)	仕込み量 (質量%)	ステレン 系单量体	(メタ)アクリル酸 エステル系单量体	
					ステレン	MMA	n-BA
P1	A 40	62.5	68.6	6.0	58.5	36.0	5.5
P2	B 40	74.2	73.1	6.0	58.5	36.0	5.5
P3	C 40	64.4	71.5	6.0	54.5	45.5	0
P4	C 40	84.4	71.5	1.6	58.5	36.0	5.5
P5	C 40	64.4	71.5	15.0	58.5	36.0	5.5
P6	D 40	55.0	71.4	6.0	58.5	36.0	5.5
P7	E 40	78.0	71.5	6.0	58.5	36.0	5.5
P8	F 40	64.5	67.1	6.0	58.5	36.0	5.5
P9	G 40	64.4	75.3	6.0	58.5	36.0	5.5
P10	H 40	76.3	67.1	6.0	58.5	36.0	5.5
P11	C 40	64.4	71.5	0.7	58.5	36.0	5.5
P12	C 40	64.4	71.5	20.0	58.5	36.0	5.5
P13	C 40	64.4	71.5	20.0	58.5	36.0	5.5
P14	I 25	-	-	6.0	58.5	36.0	5.5
P15	A 40	62.5	68.6	6.0	25.0	69.5	5.5
P16	A 40	62.5	68.6	6.0	85.0	9.5	5.5

・仕込みゴム状弹性体の種類A～H：ステレン-ブタジエンプロック共重合体
I：ステレン-ブタジエンランダム共重合体

・MMA：メチルメタクリレート
・n-BA：n-ブチルアクリレート

	構成単位の割合 (質量%)			ゴム状弹性体 含有量 (質量%)	分散粒子径 (μm)
	ステレン系单量体		(メタ)アクリル酸 エステル单量体		
	ステレン	MMA	n-BA		
P1	58.1	36.2	5.7	5.8	0.64
P2	58.5	35.8	5.7	5.8	0.57
P3	54.4	45.6	—	5.7	0.60
P4	58.6	35.9	5.5	1.5	0.52
P5	58.5	35.9	5.6	14.3	0.70
P6	58.5	36.0	5.5	5.8	0.85
P7	58.4	36.2	5.4	5.7	0.15
P8	58.5	35.8	5.7	5.7	0.86
P9	58.5	36.0	5.5	5.9	0.17
P10	58.5	36.2	5.3	5.8	0.86
P11	58.2	36.2	5.6	0.6	0.43
P12	58.3	36.1	5.6	16.7	0.78
P13	58.3	36.1	5.6	16.8	0.16
P14	58.2	36.2	5.6	5.9	0.78
P15	25.2	69.2	5.6	5.7	0.64
P16	85.1	9.3	5.6	5.8	0.64

MMA: メチルメタクリレート、n-BA: n-ブチルアクリレート

	物 性				
	IZOD衝撃強度 (J/m)	伸 び (%)	MFR (g/10分)	疊 度 (%)	全光線 透過率 (%)
P1	86.2	60	6.8	1.7	90
P2	84.3	60	6.8	1.4	90
P3	86.2	60	3.8	1.6	90
P4	73.5	55	6.9	1.2	90
P5	111.0	70	3.8	2.2	90
P6	89.7	60	6.8	5.9	88
P7	24.5	20	6.7	1.0	90
P8	90.2	60	6.8	6.0	88
P9	25.5	20	6.8	1.1	90
P10	90.2	60	6.7	5.9	88
P11	21.6	15	9.6	1.0	90
P12	144.0	75	2.1	17.8	85
P13	56.8	20	3.5	17.5	85
P14	93.1	65	6.5	51.3	32
P15	73.5	55	6.3	86.9	21
P16	70.6	50	6.5	82.5	26

【0048】

【表4】

重合体	重合体構造	数平均分子量	重合体組成
a	スチレン-ブタジエンブロック共重合体	190,000	ブタジエン 17質量% スチレン 83質量%
b	ポリスチレン	110,000	スチレン 100質量%
c	HIPS	88,000	ブタジエン 7質量% スチレン 93質量%
d	スチレン-n-ブチルアクリレート共重合体	142,000	n-ブチルアクリレート 4質量% スチレン 96質量%
e	スチレン-アクリル酸共重合体	89,000	アクリル酸 10質量% スチレン 90質量%

【0049】

【表5】

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
表層および裏層	配合量	a 100	b 100	a 99				
中間層	配合量	P1 100	P2 100	P3 100	P4 100	P5 100	P1 100	P1 100
表/中間/裏層比		10/80/10	10/80/10	10/80/10	10/80/10	10/80/10	10/80/10	10/80/10
柔度 (%)		1.6	1.2	1.4	1.1	2.1	1.3	2.0
フジメント(J/m)×10³		16.7	16.3	16.6	14.3	21.5	12.2	16.8

【0050】

【表6】

		実施例						
		8	9	10	11	12	13	
表層および裏層	配合量	d 100	a 80	e 100	P1 100	P1 100	a 100	
		d 20						
中間層	配合量	P1 100	P1 100	P1 100	a 100	a 80	P1 100	
						d 20		
表/中間/裏層比		10/80/10	10/80/10	10/80/10	10/80/10	10/80/10	20/60/20	
柔度 (%)		1.5	1.5	1.6	2.9	2.8	1.5	
フジメント(J/m)×10³		14.9	15.6	12.3	20.7	20.0	17.4	

【0051】

30 【表7】

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
表層および裏層	配合量	a 100					
中間層	配合量	P6 100	P7 100	P8 100	P9 100	P10 100	P11 100
表/中間/裏層比		10/80/10	10/80/10	10/80/10	10/80/10	10/80/10	10/80/10
柔度 (%)		5.6	1.1	5.7	1.2	5.5	1.1
フジメント(J/m)×10³		17.1	4.6	17.2	4.8	17.2	4.2

【0052】

【表8】

		比較例				
		7	8	9	10	11
表層および裏層	配合量	a 100				
中間層	配合量	P12 100	P13 100	P14 100	P15 100	P16 100
表/中間/裏層比		10/80/10	10/80/10	10/80/10	10/80/10	10/80/10
強度 (%)		15.1	15.0	43.5	73.6	69.9
フィルム耐候性試験(J/s) × 10³		24.7	10.8	17.7	14.0	13.4

【0053】

【発明の効果】本発明によれば、透明性と衝撃強度に優れた熱収縮性多層フィルムを提供することができる。本

フィルムは、各種物品の包装に用いたり、印刷を施してラベルとして用いることが出来る。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

マーク(参考)

C 0 8 L 33/06

C 0 8 L 33/06

51/04

51/04

53/00

53/00

F ターム(参考) 4F100 AK12A AK12B AK25B AK28B
AK29A AK73A AK73B AL01A
AL01B AL02B AL04A AL06A
AN02A BA02 BA03 BA10A
BA16 DE01A GB15 GB90
JA03 JA07A JB04A JK07A
JK10 JN01 YY00A
4J002 BC03X BC04Y BC07Y BC08X
BC08Y BC09X BC09Y BG01Y
BG04Y BG05Y BG06Y BN14X
BP01W GF00 GG01 GG02
4J026 AA17 AA68 AC16 AC33 BA05
BA06 BA27 BB03 DA08 DA18
DB02 DB03 DB04 DB05 DB12
DB15 GA01 GA10

THIS PAGE BLANK (USPTO)